

<p>88-261827/37 A89 G08 506 (A18) MITC 05.02.87  MITSUI PETROCHEM IND KK *J6 3191-817-A  05.02.87-JP-023552 (09.08.88) C08f-212/08 C08f-220/10 C08f-255/02 G03g-09/08  Denatured polyethylene waxes esp. for electrophotography toners - comprise styrene monomers or unsatd. carboxylic acid derivs. monomers grafted to polyethylene waxes  C88-116801</p>	<p>A(4-C4, 4-F1, 4-G8, 12-L5C2) G(6-G5, 6-G8)</p>
<p>Denatured polyethylene waxes are prepd. by grafting 3-60 wt. % styrene monomers or unsatd. carboxylic acid deriv. monomers to polyethylene waxes having Mn = 400 - 2500 and Mw/Mn = 1.1 - 2.2.</p>	<p>The grafting position is any one of the polyethylene chains and the chain length of the graft monomer units is usually 3-50 monomer units. The grafting monomer is e.g. styrene, methylstyrene, ethylstyrene, dimethylstyrene, p-n- or p-tert-butylstyrene, or p-n-hexylstyrene.</p>
<p>Removers for thermofixing electro photography developers (toners) comprise the above denatured waxes.</p>	<p>The unsatd. carboxylic acid derivs. are acrylates, methacrylates or unsatd. dibasic acid ester, e.g. monoethylmaleate or di-2-ethylhexylfumarate.</p>
<p><b>USE/ADVANTAGE</b>  The waxes provide improved removability of toners from heaters and improved storage stability of toners. Removability of toners is not decreased even at high temp., resulting in suitable to high speed copy.</p>	<p><b>EXAMPLE</b>  <b>Prepn. of polyethylene wax grafted with styrene unsatd. carboxylic acid deriv.</b>  500g of polyethylene wax HIWAX 200P (RTM) was dissolved in 1000ml of hexane at 60°C and stood at 50°C for 1 hr. Pptd. solid was filtered, giving <math>[\eta] = 0.118</math>, Mn = 900, Mw/Mn = 1.37 polyethylene. 500g wax was melted at 160°C under N<sub>2</sub> and 58.8g styrene, 29.4g dibutylfumarate and 7.4g di-tert-butylperoxide was added over 3 hrs. to the mixt. and reacted for 1 hr. and degasified at 8mmHg for 1.5 hrs. and cooled.  20g of the mixt. was dissolved in 200ml p-xylene and the soln. was added to DMF at 60°C. Pptd. solid had 9.7 wt.pts. of styrene units and 4.8 wt.pts. of dibutylfumarate unit to</p>
<p><b>RAW MATERIALS</b>  The polyethylene waxes comprise polyethylene or copolymers of ethylene and up to 10 mol. % <math>\alpha</math>-olefin monomers, and pref. have softening point = 8 - 140 (100 - 120)°C.</p>	<p>J63191817-A+</p>

100 wt.pts. of denaturated polystyrene (EW = 1).

Prepn. of toner

85 wt. pts. of styrene-n-butylmethacrylate copolymer HYMER SBM-73F (RTM), 4 wt.pts. of EW-1, 9 wt.pts. of C black, and 2 wt.pts. of dye contg. gold was mixed in a ball mill and then with a heated roll and cooled and pulverized to obtain a 13-15 $\mu$  toner. 120 wt.pts. of the toner and 100 wt. pts. of Fe powder having 50-80 $\mu$  diameter as carrier are mixed and fixed at 180°C in a conventional manner. Even after 5000 copying, clear image is obtd.  
(12ppW83MJDwgNo0/0).

J63191817-A

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-191817

⑬ Int. Cl.

C 08 F 255/02  
G 03 G 9/08  
//C 08 F 255/02  
212:08  
220:10

識別記号

MQG  
3 7 2

庁内整理番号

6681-4J  
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 変性ワックスおよびトナー用離型剤

⑯ 特 願 昭62-23552

⑰ 出 願 昭62(1987)2月5日

⑱ 発 明 者	上 田	孝	山口県岩国市室の木町1丁目2番3号
⑱ 発 明 者	相 根	敏 裕	山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番8号
⑱ 発 明 者	伊 藤	嘉 国	山口県玖珂郡和木町関ヶ浜1丁目3番5号
⑱ 発 明 者	伊 藤	俊 幸	広島県大竹市御園1丁目3番7号
⑱ 発 明 者	浜 田	直 士	山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番8号
⑲ 出 願 人	三井石油化学工業株式 会社		東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 中嶋 重光		

## 明 細 書

## 写真用現像材の組成剤。

## 1. 発明の名称

変性ワックスおよびトナー用離型剤

## 2. 特許請求の範囲

(Ⅰ) 数平均分子重量が400ないし2500の範囲にあり、かつ数平均分子重量と分子量との比  $M_w/M_n$  で表わされる分子重量分布が1.1ないし2.2の範囲にあるポリエチレンワックスにスチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸エステル系モノマーから選ばれるモノマーが3ないし60重量%の範囲でグラフトしてなる変性ポリエチレンワックス。

(Ⅱ) 数平均分子重量が400ないし2500の範囲にあり、かつ数平均分子重量と分子量との比  $M_w/M_n$  で表わされる分子重量分布が1.1ないし2.2の範囲にあるポリエチレンワックスにスチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸エステル系モノマーから選ばれるモノマーが3ないし60重量%の範囲でグラフトしてなる変性ポリエチレンワックスからなる熱安定型電子

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、スチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸エステル系モノマーから選ばれるモノマーでグラフトされたグラフト変性ポリエチレンワックス(変性ポリエチレンワックス又はモノマーグラフト変性ポリエチレンワックスともいう)およびそれらからなる熱安定型電子写真用現像材(トナー)の組成剤に関する。更に詳しくは熱安定型の組成性に優れ、さらに保存時および複写時の耐久性が小さい(貯蔵安定性良好)トナー用組成剤に関するものである。

(従来の技術)

電子写真用現像材、いわゆる静電トナー(以下単にトナーともいう)は静電的電子写真の露光後のつぎの段階の画像形成材料であり、樹脂の中にカーボンブラックや顔料を

分散させた帯電微粉末である。一般に静電トナーは、鉄粉、ガラス粒子等のキャリアーと共に用いられる乾式二成分系、イソパラフィン等の有機溶媒を用いた分散系の湿式トナー、さらにはそれ自体に磁性微粉末が分散されてなる乾式一成分系トナーに分類される。

静電トナーにより感光板に現像されて得られる画像は、紙に転写後、感光層をコートした紙に直接現像された画像はそのまま熱または溶媒蒸気で定着される。中でも加熱ローラによる定着は接触型の定着法であるため熱効率が高く、比較的低温の熱源により確実に画像を定着せしめることができ更に高速複写にも適しているのが好ましい。

しかしながら、加熱ローラ等の加熱体を接触して画像を定着する場合は、加熱体に静電トナーの一部が付着して後続の画像部分に転写される所謂オフセット現象が生ずる恐れがあつた。とくに高速複写において定着効果及び定着速度を上げるための加熱体を高温化

することはオフセット現象をより引き起こし易くする結果となる。その為例えば一成分系の静電トナーにより形成された画像を加熱ローラにより定着する場合には、ローラ表面にシリコンオイルを含浸させたりシリコンオイルをローラ表面に供給したりしてオフセット現象の解消をはかっているが、逆にロールに汚れ等の問題が生じる結果となる。

一方、静電トナーの主材である熱可塑性樹脂(結着剤樹脂)としては、低分子量ポリスチレンなどのスチレン系重合体、ケトン樹脂マレイン酸樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、スチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタアクリレート、ポリエステル系樹脂等が挙げられるが、中でも低分子量のスチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、帯電性がよい、適当な軟化点(100℃前後)をもち定着性がよい、感光体の洗浄が容易で汚染が少ない、吸湿性が少ない、着色剤であるカーボンブラック

との混和性がよい、粉碎し易い等の特徴を有する。しかし、低分子量のスチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体等を用いたトナーも前記の如く、高速複写においてはオフセット現象を生じ易いことから、オフセット現象を起こさない、すなわち、離型性のよい静電トナーの開発が望まれている。

上記のような問題を解決するため、スチレン系重合体によりポリオレフィンワックスを離型剤として加える技術が例えば、特公昭52-3304、同52-3305、同57-52574、同58-58664、特開昭58-59455などに提案されている。しかし、このような技術においても、ポリオレフィンワックスとスチレン系重合体成分等の相溶性がいまだに不十分であるため、ポリオレフィンワックスの離型剤としての性能が十分に発揮されていないばかりでなく、また保存中あるいは複写作動中にトナーが凝集しやすいという欠点があつた。

本出願人は、このような課題に対し、先に特開昭58-63947号公報において、特定のスチレン系

ノマングラフト変性ポリエチレンを離型剤等として含むトナーを提案した。しかし、該公報に具体的に開示されているものは、前記問題点のうち離型性については優れているものの、貯蔵安定性については、更に改善が要望されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、トナーの上記現状に鑑み、離型性および貯蔵安定性の両者とも優れるトナーについて種々検討した結果、スチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸誘導体系モノマーから選ばれたモノマーでグラフトされた特定のグラフト変性ポリエチレンを離型剤として用いることがとくに有効であることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、数平均分子量 $\bar{M}_n$ が400ないし2500の範囲にあり、かつ重量平均分子量 $\bar{M}_w$ と $\bar{M}_n$ との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ で表わされる分子量分布が1.1ないし2.2の範囲にあるポリエチレンワックスにスチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸誘導体系モノマーから選ばれたモノマーが3ないし60重量%の範囲でグラフトしてなる変性ポリエチレ

ソックス(A)を第一の発明とし、該(A)からなる熱定着型電子写真用現像材の離型剤を第二の発明とする。

(モノマーグラフト変性ポリエチレンワックス)

本願の第一の発明であるスチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸誘導体系モノマーから選ばれるモノマーでグラフトされたグラフト変性ポリエチレンワックスは特定のポリエチレンワックスから誘導できる。ここで、ポリエチレンワックスとしては、エチレンを主構成モノマーとするものであつて、これの単独重合体のほか、エチレンと通常10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンモノマーとの共重合体を含む。ここで他の $\alpha$ -オレフィンモノマーとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、5-メチル-1-ヘプテン、1-デセンなどを挙げる事が出来る。これらの中ではエチレンの単独重合

ポリエチレンワックス、エチレン・プロピレンワックスおよびエチレン・1-ブテンワックス、エチレン・4-メチル-1-ペンテンが好ましく、とくにエチレンの単独重合ポリエチレンワックスが好ましい。

尚、本発明のポリエチレンワックスには、前記ポリエチレンワックスの酸化物も含まれる。この場合の酸素含量は通常10重量%以内である。

該ポリエチレンワックスの性状としては、 $M_n$ が400ないし2500の範囲であることが必要であり、特に好ましくは400ないし1700の範囲にあり、かつ $M_w/M_n$ が1.1ないし2.2の範囲にあることが必要であり、特に好ましくは1.1ないし1.75の範囲にあり、通常軟化点が80ないし140℃、特に好ましくは100ないし120℃の範囲にあるものである。このように好ましい $M_n$ 、 $M_w/M_n$ および軟化点の範囲を有するポリエチレンワックスとしては $M_n$ が400ないし1700の範囲にある比較的低分子量で狭分子量分布のワックスをそのまま用いるかあるいはこれの100重量部に対し、例えば $M_n$ が500ない

し2500の範囲にある比較的高分子量で広分子量分布、例えば $M_w/M_n$ が2.3ないし3.0の範囲に入るワックスを通常75重量部以下の割合で混合することによつて前記 $M_n$ および $M_w/M_n$ が必須範囲に入るように調整すれば容易に得られる。

本発明のグラフト変性ポリエチレンワックスの製造に用いる前記の如き特定のポリエチレンワックス自体としては高圧法ポリエチレンの熱分解によるもの、高圧及び中低圧でエチレンをラジカル重合したもの、フイツシャートロブシユ法によるもの、更には遷移金属触媒を用いて中・低圧重合することにより得られるものを例示することができる。とくに、上記の任意の方法で製造したポリエチレンワックスを融点以上の温度で真空中に脱気したり、ヘキサンやアセトンなどの溶媒に溶解させて、低分子量部を取り除いたもの、あるいは前記と同様の溶媒に全量溶解させた後、特定の温度で析出させる方法により広分子量部を取り除くことによつてよりいっそう分子量分布の狭いポリエチレンワックスが得られる。この場合操作温度

や溶媒量を変えることにより種々の $M_n$ 、 $M_w/M_n$ を有するポリエチレンワックスを得ることができる。

あるいは、遷移金属触媒を用いて中低圧で重合する方法において、例えば特開昭61-236804号公報に記載されている方法を用いれば、上記の処置を施さなくても直接前記の如き、特定のポリエチレンワックスが得られる。

本発明のグラフト変性ポリエチレンワックスは上記ポリエチレンワックスに後記モノマーがグラフトしたものであるが、そのグラフト位置はポリエチレン分子鎖の不特定炭素原子上であり、グラフトモノマー単位鎖長はグラフト方法、グラフト量にもよるが、通常3量体ないし50量体である。

本願発明のスチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸誘導体系モノマーから選ばれるモノマーでグラフトされたグラフト変性ポリエチレンワックスを構成するモノマー系のうちスチレン系モノマーとして具体的には、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2-

4-ジメチルスチレン、p-a-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-a-ヘキシルスチレン、p-a-オクチルスチレン、p-a-ノニルスチレン、p-a-デシルスチレン、p-a-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等を挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。

また、不飽和カルボン酸誘導体系モノマーとして具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、2-エトキシアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2-アク

リクロキシエチルアツシドホスフェートなどのアクリル酸エステル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸グリシジル、2,2,2-トリフルオロエチルメタアクリレート、2-メタアクリクロキシエチルアツシドホスフェートなどのメタアクリル酸エステル、モノエチルマレート、ジエチルマレート、モノプロピルマレート、ジプロピルマレート、モノブチルマレート、ジブチルマレート、ジ2-エチルヘキシルマレート、モノエチルマレート、ジエチルマレート、ジブチルマレート、ジ2-エチルヘキシルマレート、モノエチルイタコネート、ジエチルイタコネート、モノブチルイタコ

ネート、ジ2-エチルヘキシルイタコネート、モノエチルシトラコネート、ジエチルシトラコネート、ジブチルシトラコネート、ジ2-エチルヘキシルシトラコネートなどの不飽和二塩基酸エステルなどを挙げることができ、中でもフマル酸ジエステルが好ましい。また、不飽和カルボン酸誘導体系としてはアクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和カルボン酸自体、さらにはアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド等も例示できる。尚、これらスチレン系モノマーおよび不飽和カルボン酸誘導体系モノマーは、それぞれ単独でグラフトしてもよいし、任意の2種以上の組み合わせで共グラフトしてもよい。中でも好ましいものとしてはスチレン系モノマーと不飽和カルボン酸誘導体系モノマーの共グラフト物であり、とくには前者1モルに対し後者が0.1ないし1.5モルの範囲の比でグラフトしたものが好ましい。

前記ポリエチレンワックスに対する上記モノマーの変性ポリエチレンワックスに占めるグラフト量は3ないし60重量%の範囲にあることが必要で

あり、好ましくは5ないし40重量%の範囲である。変性ポリエチレンワックス中の該モノマー単位の含有量が3重量%未満のものは、後述の離型剤として用いる発明において着色剤の分散性が悪くなり、紙に対する定着性が不足して好ましくない。また、60重量%を超えるものは、静電トナーのオフセット現象を生じるようになる。

該モノマーをポリエチレンワックスにグラフトする方法としては、公知の方法を採用できる。例えばポリエチレンワックスを直接溶融あるいは溶媒に溶解して、該モノマーをラジカル開始剤をもちいて、あるいは用いずに添加してグラフトする方法が例示できる。ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステル、アゾ化合物などを用いることができる。

本発明の変性ポリエチレンワックス(1)には、前述の如き(1)特定のポリエチレンワックスに該モノマーをグラフトしたもののほか、特定のポリエチレンワックスの一部分をグラフト変性したもの、例えば(2)前記比較的低分子量のポリエ

チレンワックスのみを該モノマーによりグラフト変性し、未変性の比較的高分子量のポリエチレンワックスを混合したもの(Ⅲ)前記比較的高分子量のワックスのみを該モノマーによりグラフト変性し、未変性の比較的低分子量のポリエチレンワックスを混合したものなども含まれる。(Ⅱ)および(Ⅲ)の場合は変性前および変性後において本願発明の要件を満たす必要があることは言うまでもない。これらの中では(Ⅰ)が好ましい。

以上のようにして得られる該モノマーグラフト変性ポリエチレンワックスの性状としては、前述のようにそのベースとなるポリエチレンワックスの性状として数平均分子量 $\bar{M}_n$ が400ないし2500の範囲にあることが必要であり、とくに500ないし1700の範囲にあることが好ましい。また、分子量分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が1.1ないし2.2の範囲にあることが必要である。 $\bar{M}_n$ が上記下限未満であると離型剤として用いた場合に低分子量物の存在により、離型剤の融点が低温側に幅広くなり、トナー保存時にトナー自体が軟化変形し、貯蔵安定性が悪化する

原因となる。また、上限を越えると高分子量物の存在により離型剤の融点が上昇し、最低定着温度が上昇したり、オフセット現象を引き起こす原因となる。

また、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が上記上限を越えると、低分子量物と高分子量物との存在により、離型剤の融点が幅広くなり、貯蔵安定性を悪化させ、かつオフセット現象を引き起こす原因となる。

本願発明のモノマーグラフト変性ポリエチレンワックス(A)自体の他の性状としては、軟化点(JIS-K-2531に準ず)が通常80ないし140℃、とくに100ないし130℃の範囲にあり、熔融粘度が(エミラー型粘度:160℃で測定)1ないし15000 cpsの範囲にあり、とくに1ないし5000の範囲にあるものが好ましい。

尚、上記で述べた数平均分子量 $\bar{M}_n$ 、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ 及び $\bar{M}_w$ と $\bar{M}_n$ との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

(Ⅰ) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ

製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量分布MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとE V(E elution Volume)の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02wt%とする。

(Ⅱ) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(Ⅰ)によりポリスチレン換算の数平均分子量 $\bar{M}_n$ 、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ を算出し、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

(サンプル調製)

- (イ) 試料を0.1wt%になるようにo-ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。  
(ロ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分その溶液をGPCにかける。

(GPC測定条件)

次の条件で実施した。

- (イ) 装置 Waters社製(150C-ALC/GPC)  
(ロ) カラム 東洋ソーダ製(CMタイプ)  
(ハ) サンプル量 400 $\mu$ l

(ニ) 温度 140℃

(ホ) 流速 1ml/min

(離型剤)

本願発明の第二には、前記グラフトポリエチレンワックスをトナーの離型剤として用いるものである。該離型剤は結着剤樹脂(B)および着色剤(C)さらに必要に応じてその他の成分と共にトナーを形成する。以下各成分の説明をする。

(結着剤樹脂)

本発明の離型剤が用いられるトナーに使用するスチレン系重合体等の結着剤(熱可塑性)樹脂(B)としては例えば特開昭50-27546に記載されている如きスチレン系樹脂、つまりスチレン系単量体のみからなる重合体又はスチレン系単量体と他のビニル系単量体との共重合インターチーをそのまま用いることができる。すなわち共重合体を形成するための単量体としてはp-クロルスチレン、ビニルナフタレン、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類、たとえば塩化ビニル、臭化ビニ

ル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $\alpha$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $\alpha$ -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、たとえばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、たとえばビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、たとえば $\beta$ -ビニルピロール、 $\beta$ -ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ビニルインドール、 $\beta$ -ビニルピロリデンなどの $\beta$ -ビニル化合物などがあり、これららの1種または2種以上をスチレン単合体と共重合させることができる。適当なスチ

レン系単合体は約2000以上、とくに好ましくは3000ないし30,000の数平均分子量を有しており、そのスチレン成分含有量はスチレン系単合体の前量を基準として量が少なくとも約25%であることが好ましい。

また他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエステル、ケトン、マレイン酸樹脂、クロマン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルブチラールポリブチルメタクリレート、ポリ臭化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-酪酸ビニル共重合ポリマー等が挙げられる。

以上の中ではスチレン系単合体が好ましい。

#### (着色剤)

本発明の樹脂剤が用いられる節電トナーに用いる着色剤(C)はカーボンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、アルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミン

6B、キナクリドン誘導体等の顔料あるいは染料の一種又は二種以上からなる。又必要に応じて着色や荷電制御の目的でアジン系ニグロシン、インジュリン、アゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、キサントン系、フタロシアニン系などの油溶性染料を併用してもよい。

#### (他の成分)

本発明の樹脂剤が用いられるトナーには上記(A)(B)および(C)成分のほかに本発明の効果を害さない範囲で他の成分を配合してもよい。例えば荷電制御剤、可塑剤などの他のトナー添加剤を含有せしめることができる。これらの添加量は任意の量である。

#### (トナーの調製方法)

本発明の樹脂剤を用いるトナーとしては二種ある。すなわち、節電トナーを二成分系節電トナーとして用いる場合には、前記グラフト変性ポリエチレンワックス(A)、結着剤樹脂(B)および着色剤(C)とを公知の方法例えばボールミル、アトライタ等で混合した後、加熱二本ロール加熱ニーダ

ー、押出機等で混練し、冷却固化し、ハンマーミル、クラツシャー等で粗砕し次にジェットミル、振動ミルもしくは水を加えてボールミル、アトライタ等で微粉砕し、平均粒径約5~35 $\mu$ のものを節電トナーとして用いる。二成分系節電トナーを現成剤として用いるには、キャリアーと併用して用いる。キャリアー公知のもの例えば直径200~700 $\mu$ の珪砂、ガラスビーズ、鉄球あるいは鉄、ニッケル、コバルト等の磁性材料粉末等が使用される。一成分系節電トナーにおける変性ポリエチレンワックス(A)の量は、結着剤樹脂(B)を含めた熱可塑性節電トナー樹脂100重量部に対して1ないし20重量部好ましくは2ないし10重量部添加される。

又、本発明の樹脂剤を用いた節電トナーを一成分系節電トナーとして用いる場合には、前記必須三成分(A)、(B)および(C)のほか、必要に応じて加えられる添加剤や他の熱可塑性樹脂及び磁性材料粉末とを前記一成分系節電トナーを調製するのと同様な方法で調製することができる。この場合にも、変性ポリエチレンワックス(A)の量は結



着熱可塑性静電トナー樹脂(B)を100重量部とした場合、1ないし25重量部、好ましくは1ないし20重量部添加される。一成分系静電トナーに添加する磁性材料粉末としては通常 $1\mu$ 以下のマグネタイト微粉末が用いられるが、コバルト、鉄、ニッケル等の金属、それらの合金、酸化物、フエライト及びそれらの混合物等の粉末も使用できる。一成分系静電トナーにおける各成分の量は通常粘着剤熱可塑性樹脂と磁性材料の合計量を100重量部として磁性材料を40~70重量部の割合で配合すればよい。磁性材料の量が多すぎると静電トナーの電気抵抗が下がり、静電トナーの電化保持静電トナーが悪くなり、画像が滲む場合がある。さらに静電トナーの軟化点が高くなり、好適な定着が困難となる場合がある。一方磁性材料の量が少な過ぎる場合には静電トナーとしての機能が失われるようになって所要の帯電性が得られなくなり、又、飛散し易くなる。又一成分系静電トナーあるいは二成分系静電トナーには必要に応じて公知の荷電制御剤を添加してもよい。

数平均分子量 $\bar{M}_n$  900、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ と数平均分子量 $\bar{M}_n$ の比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1.37のポリエチレンワックスを得た。

該ワックス 500gを2.0ℓのガラス製反応器に仕込み、窒素雰囲気下160℃にて溶解した。次いで、スチレン58.8g、ジブチルフマレート29.4gの混合物及びジ-*t*-ブチルペルオキシド(以下DTBPと略す) 7.4gを上記反応系(温度160℃)に3時間かけて連続供給した。その後、さらに1時間加熱反応させた後、熔融状態のまま8mmHg真空中で1.5時間脱気処理して揮発分を除去し、その後冷却した。次に、このものの20gを200mlのバラキシレンに溶解し、得られた溶液を60℃のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)600mlに攪拌しながら加えた。析出した固体部をさらに500mlメチルエチルケトンにて2回洗浄し乾燥した。得られた固体部についてH-NMRにてスチレン、ジブチルフマレート含量を定量した。このようにして求めた共グラフト量は、スチレン、ジブチルフマレート共グラフトポリエチレンワックス100

本発明の離型剤を用いた熱定着型電子写真用現像材(トナー)は従来の温度は勿論のこと高温においても加熱ロール等との摩擦静電トナーに優れるので、加熱ロール等を高温にして定着速度を上げてもオフセット現象が生じ難いので高速複写に最適である。また凝集性が小さく、現像特性にも優れている。

#### (実施例)

以下実施例により本発明の効果を更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

(スチレン-不飽和カルボン酸誘導体共グラフトポリエチレンワックスの調製)

未変性のポリエチレンワックスとして「ハイワックス 200P」(三井石油化学社製) 600gをヘキサン1000mlに60℃で溶解し、これを50℃で1時間放置する。析出物をろ別除去したのち、液ろ液を25℃まで冷却した。ここで得られた析出物をろ過、乾燥することにより、極限粘度(η) 0.118、

重量部に対してスチレン成分9.7重量部、ジブチルフマレート成分4.8重量部であつた。該スチレン-ブチルフマレート共グラフトポリエチレンワックスをEW-1と称す。

#### (トナーの調製および複写テスト)

スチレン- $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合体(三洋化成工業製、ハイマーSBM-73P)85重量部、EW-1 4重量部、カーボンブラック(三菱化成工業製、ダイヤブラックSB) 9重量部、合金染料(BASF製ザボンファーストブラックB) 2重量部としを24時間ボールミルにて混合した後熱ロールで混練し冷却後粉砕分級して13~15 $\mu$ の静電トナーを作製した。次いで平均粒径50~80 $\mu$ の鉄粉をキャリアガスとしてキャリアー100重量部に対して静電トナー120重量部の割合で混合し、セレン感光体上に従来公知の電子写真法により現像し、転写紙上に転写して、180℃の加熱ロールで加熱定着した。その結果5000回複写後においても初期と同様に鮮明で「オフセット現象、汚染等のない複写画像がえられ、熱ロールおよび感光体ドラム

の汚染もほとんど認められなかった。

さらに、耐折り曲げ性のテストを行つた。定後のベタ黒画像に対し、500回の折り曲げを繰り返し、その前後の定着度をセロテープ剥離による目視で判定した。その結果、折り曲げテスト後もほとんど変わらず、耐折り曲げ性にも優れていることがわかつた。

さらに、トナーの流動性の温度変化を調べた。該トナーをシャーレの上にとり、その流動性を目視にて判定した。その結果、50℃にて48時間保持したものと、室温にて保持したものの流動性はほとんど変わらず、高温環境下においても流動性に優れることがわかつた。

## 実施例 2

実施例1と同様の方法で「ハイワックス100P」を調製して(φ) 0.04 μ/g、 $\bar{M}_n = 500$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.3$ のポリエチレンワックスを得た。これとチーグラ触媒により重合した(φ) = 0.06 μ/g、 $\bar{M}_n = 500$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.2$ のポリエチレンワックス

題ないことを示唆する結果が得られた。

## 実施例 3

実施例2と同様の方法で得られた(φ) 0.04 μ/g、 $\bar{M}_n = 500$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.3$ のポリエチレンワックスとチーグラ触媒により重合した(φ) = 0.06 μ/g、 $\bar{M}_n = 500$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.2$ のポリエチレンワックスとを1:3の割合で混合することにより得られた $\bar{M}_n = 520$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.96$ のポリエチレンワックス 600 g にスチレン32.4 g、メタアクリロニトリル16.2 g、DTBP 4.1 g を添加することにより、スチレン成分 4.7重量部、メタアクリロニトリル 2.4重量部を含むスチレン・メタアクリロニトリル共グラフトポリエチレンワックスを得た(EW-3)。

次いで、該EW-3を8重量部、ハイマー-SBH-73Pを81重量部、ダイヤブラックSB9重量部、サボンファーストブラック2重量部を用い、実施例1と同様にトナーを調整し、複写テストを行つた。その結果3000回複写後においても初期と同様に鮮明

(ホモ重合体)とを1:1の割合で混合することにより得られた $\bar{M}_n = 540$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.73$ のポリエチレンワックス 500 g にスチレン、ジブチルフマレート各々63.2 g およびDTBP 11.1 g を添加することにより、スチレン成分を10.0重量部、ジブチルフマレート成分を 9.9重量部含むスチレン・ジブチルフマレート共グラフトポリエチレンを得た(EW-2)。

次いで、該EW-2を15重量部、ハイマー-SBH-73Pを74重量部、ダイヤブラックSB9重量部、サボンファーストブラック2重量部を用い、実施例1と同様にトナーを調整し、複写テストを行つた。その結果 10000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染もほとんど認められなかった。

さらに、実施例1と同様にしてトナーの流動性の温度変化を調べた。その結果、該トナーを48時間50℃に保持したものは、室温保持のものに比べやや流動性は悪くなるが塊は生じず、実用上問題ないことを示唆する結果が得られた。

で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染もほとんど認められなかった。

さらに、実施例1と同様にしてトナーの流動性の温度変化を調べた。その結果、該トナーを48時間50℃に保持したものは、室温保持のものに比べやや流動性は悪くなるが塊は生じず、実用上問題ないことを示唆する結果が得られた。

さらに、実施例1と同様にして耐折り曲げテストを行つた。その結果、折り曲げテスト前後の定着度維持率は極めて高く、耐折り曲げテストにも優れていることがわかつた。

## 実施例 4

実施例1と同様の方法で得られた(φ) 0.118 μ/g、 $\bar{M}_n = 900$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.37$ のポリエチレンワックス 600 g にスチレン30 g、ジブチルフマレート30 g、DTBP 5.0 g を添加することにより、スチレン成分 4.7重量部、ジブチルフマレート 4.7重量部を含むスチレン・ジブチル

フマレート共グラフトポリエチレンワックスを得た(EW-4)。

次いで、実施例1でEW-1を用いた代わりに該EW-4を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調整し複写テストを行つた。その結果5000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染もほとんど認められなかつた。

さらに、耐折り曲げ性のテストを行つた。定着後のベタ黒画面部に対し、500回の折り曲げを繰返し、その前後の定着度をセロテープ剝離による目視で判定した。その結果、折り曲げテスト後も殆ど変わらず、耐折り曲げ性にも優れていることがわかつた。

さらに、トナーの流動性の温度変化を調べた。該トナーをシャーレの上にとり、その流動体を目視にて判定した。その結果、50℃にて48時間保持したものと、室温にて保持したものととの誘導性はほとんど変わらず、高温の環境下においても流動

ルおよび感光体ドラムの汚染はほとんど認められなかつた。

さらに、実施例3と同様にしてトナーの流動性の温度変化を調べた。その結果、該トナーを48時間50℃に保持したものは、室温保持のものに比べやや流動性は悪くなるが塊は生じず、実用上問題ないことを示唆する結果が得られた。

#### 実施例 6

実施例1と同様の方法で得られた(マ)  
0.04 dl/g、 $\bar{M}_n=580$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.3$ のポリエチレンワックス 500g にスチレン62.5g、ジブチルフマレート62.5g、DTBP 10.4g を添加して、スチレン成分 9.9重量部、ジブチルフマレート成分 9.8重量部のスチレン・ジブチルフマレート共グラフトポリエチレンワックスを得た(EW-6)。

次いで、ポリエステル樹脂(三洋化成工業ハイマーES 508) 48重量部、カーボンブラック(三洋化成工業製、MA-100) 2重量部、磁性粉(チタン工業マビロブラックBL-500) 48重量部、該EW-6

性に優れることがわかつた。

#### 実施例 5

実施例1と同様の方法で得られた(マ)  
0.118 dl/g、 $\bar{M}_n=900$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.37$ のポリエチレンワックスとチーグラ-触媒により重合した(マ) 0.120 dl/g、 $\bar{M}_n=1000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.8$ のポリエチレンワックスとを1:1(重量比)の割合で混合することにより得られた $\bar{M}_n=950$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.13$ のポリエチレンワックス 600g にスチレン30g、ジブチルフマレート30g、DTBP 5.5g を添加することにより、スチレン成分 4.7重量部、ジブチルフマレート成分 4.7重量部を含むスチレン・ジブチルフマレート共グラフトポリエチレンワックスを得た(EW-5)。

次いで、実施例2でEW-2を用いた代わりに該EW-5を用いた他は実施例2と同様にしてトナーを調整し複写テストを行つた。その結果、3000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロー

2重量部とをボールミルで24時間混合して加熱ロールで1時間混練し、その後ジェットミルで微粉砕後スプレードライヤーで熱処理し、ジグザク分級で平均粒径15 $\mu$ の磁性トナーを得た。該磁性トナーを用いて、セレン感光体上に従来公知の電子写真法により現像し、転写紙上に転写し、加熱ロール温度を200度に設定した5000回複写の耐久死裂を行つた。その結果加熱ロールの汚れもなく良好な複写画像が得られた。

さらに、トナーの流動性の温度変化を調べた。該トナーをシャーレの上にとり、その流動性を目視にて判定した。その結果、50℃にて48時間保持したものと、室温にて保持したものととの流動性はほとんど変わらず、高温環境下においても流動体に優れることがわかつた。

#### 実施例 7

実施例1と同様の方法で得られた(マ)  
0.118 dl/g、 $\bar{M}_n=900$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.37$ のポリエチレンワックス とチーグラ-触媒により重合し

た(η) 0.120、 $\bar{M}_n=1000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.8$ のポリエチレンワックスとを1:1(重量比)の割合で混合することにより得られた $\bar{M}_n=950$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.13$ のポリエチレンワックス 600gにスチレン450g、ジブチルフマレート 450g、DTBP 75gを添加することにより、スチレン成分28.5重量部、ジブチルフマレート成分28.3重量部含むスチレン・ジブチルフマレート共グラフトポリエチレン(EW-9)を得た。

次いで、該EW-9を8重量部、ハイマーSBM-73Pを81重量部、ダイブラックSB9重量部、サボンファーストブラック2重量部を用い実施例1と同様にトナーを調整し、複写テストを行つた。その結果、3000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染もほとんど認められなかつた。

さらに、実施例1と同様にしてトナーの流動性の温度変化を調べた。その結果、該トナーを48時間50℃に保持したものは、室温保持のものに較

べや流動性は悪くなるが塊は生じず、実用上問題ないことを示唆する結果が得られた。

さらに、実施例1と同様にして耐折り曲げテストを行つた。その結果、折り曲げテスト前後の定 度維持率は極めて高く、耐折り曲げテストにも優れていることがわかつた。

#### 比較例 1

実施例1と同様の方法で、チーグラ-型触媒にて重合した(η) 0.22 dl/g、 $\bar{M}_n=1950$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3.2$ のポリプロピレンワックス(本系重合体) 500gにスチレン62.5g、ジブチルフマレート62.5g、DTBP 10.4gを添加し、160℃にて6.5時間反応させ、スチレン 9.7重量部、ジブチルフマレート 9.6重量部のスチレン・ジブチルフマレート共グラフトポリプロピレンワックス(SW-1)を得た。

次いで、実施例1でEW-1を用いた代わりに該SW-1を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調整し、複写テストを行つた。その結果、熱ロー

ルからの剥離性が劣り、オフセット現象および複写紙の汚染が認められた。

さらに、実施例1と同様にしてトナーの流動性の温度変化を調べたところ、50℃保持のものは約5mm角以上の塊を生じ流動性も悪く実用上問題のあることを示唆する結果となつた。

#### 比較例 2

実施例1と同様の方法で、チーグラ-触媒にて重合した(η) 0.22 dl/g、 $\bar{M}_n=2100$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.9$ のポリエチレンワックス 500gにスチレン58.8g、アクリロニトリル29.4g、DTBP 7.4gを添加し、160℃にて5.5時間反応することにより、スチレン 9.8重量部、アクリロニトリル 9.5重量部からなるスチレン・アクリロニトリル共グラフトポリエチレンワックス(EW-7)を得た。

次に、実施例2において、EW-1を用いた代わりに該EW-7を用いた他は実施例2と同様にしてトナーを調整し、複写テストを行つた。その結果3000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つ

オフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染もほとんど認められなかつた。

しかし、実施例1と同様にして、トナーの流動性の温度変化を調べたところ、50℃保持後のものは、1mm角以上の塊を生じた上に、流動性が悪く、実用上問題のあることを示唆する結果となつた。

#### 比較例 3

実施例1と同様の方法で、(η) 0.21 dl/g、 $\bar{M}_n=1800$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3.2$ のポリエチレンワックス 500gにアクリロニトリル70g、DTBP 5.8gを添加し、180℃で2時間加熱反応を行い、アクリロニトリル成分13.4重量部のアクリロニトリルグラフトポリエチレンワックス(EW-8)を得た。

次に、実施例6において、EW-6を用いた代わりに該EW-8を用いた他は実施例6と同様にしてトナーを調整し、複写テストを行つた。その結果4000回複写後においても初期と同様に鮮明で且つ

オフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染もほとんど認められなかった。

ところが、実施例1と同様にして、トナーの流動性の温度変化を調べたところ、50℃保持後のものは、5mm角以上の塊を生じた上に、流動性もきわめて悪く、実用上問題のあることを示唆する結果となつた。

#### 比較例 4

実施例1と同様の方法で、チーグラ-触媒により重合したポリエチレンワックスにヘキサン処理することにより得られた $(\eta) = 0.36$ 、 $\bar{M}_n = 3000$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5$ のポリエチレンワックス 500g にスチレン58.8g、ジブチルフマレート29.4g、DTBPO 7.4g 添加することによりスチレン成分9.8重量部、ジブチルフマレート成分4.7重量部からなるスチレン・ジブチルフマレート共グラフトポリエチレンワックス(EW-10)を得た。

次いで、実施例1でEW-1を用いた代わりに該

EW-10を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調整し、複写テストを行った。その結果、熱ロールからの剥離性が劣り、著しいオフセット現象が生じた。

以下の表1に変性ワックスの性状等を、表2にトナーの組成を示す。

表 1. 変性ワックス

実施例 番 号	原 料    ワ    ッ    ク    ス						変 性    ワ    ッ    ク    ス					
	種    類	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	(η)	ブレンド 比	ブレンド 後の $\bar{M}_n, \bar{M}_w/\bar{M}_n$	スチレン系モノマー		不飽和カルボン酸誘導体モノマー		軟化点	変性ワッ クス番号
							種    類	グラフト量 (重量部)	種    類	グラフト量 (重量部)		
実施例 1	ポリエチレンワックス	900	1.37	0.118	／	同 左	スチレン	9.7	ジブチルフマレート	4.8	117℃	EW-1
実施例 2	“	500	1.3	0.04	1／1	540 . 1.73	“	10.0	“	9.9	108	EW-2
	“	500	2.2	0.06								
実施例 3	“	500	1.3	0.04	1／1	520 . 1.96	“	4.7	メタアクリロニ トリル	2.4	107	EW-3
	“	500	2.2	0.06								
実施例 4	“	900	1.37	0.118	／	同 左	“	4.7	ジブチルフマレート	4.7	118.5	EW-4
実施例 5	“	900	1.37	0.118	1／1	950 . 2.18	“	4.7	“	4.7	121.5	EW-5
	“	1000	2.8	0.120								
実施例 6	“	500	1.37	0.04	／	同 左	“	9.9	“	9.8	103	EW-6
比較例 1	ポリプロピレン	1950	3.2	0.22	／	“	“	9.7	“	9.6		SW-1
比較例 2	ポリエチレン	2100	2.9	0.22	／	“	“	9.8	“	9.7		EW-7
比較例 3	“	1800	3.2	0.21	／	“	／	／	アクリロニトリル	13.4		EW-8
実施例 7	“	900	1.27	0.118	1／1	950 . 2.13	“	28.5	ジブチルフマレート	28.3		EW-9
	“	1000	2.8	0.120								
比較例 4	“	3000	1.5	0.36	／	／	“	9.8	“	4.7		EW-10

表 1. 変性ワックス

実施例 番号	変性ワックス 号	トナーの組成(重量部)			
		変性ワックス	他の樹脂	カーボンブラック	合金染料
実施例 1	EW-1	4	ハイマー-SBM-73P 85	9	2
実施例 2	EW-2	15	" 74	9	2
実施例 3	EW-3	8	" 81	9	2
実施例 4	EW-4	4	" 85	9	2
実施例 5	EW-5	15	ハイマー-ES-508 74	2	48
比較例 1	SW-6	4	ハイマー-SBM-73P 85	9	2
比較例 2	EW-7	15	" 74	9	2
比較例 3	EW-8	2	ハイマー-ES-508 48	2	48
実施例 7	EW-9	8	ハイマー-SBM-73P 81	9	2
比較例 4	EW-10	4	" 85	9	2

出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山口 和